

PCT/JP 03/10592 #2

21.08.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 12 SEP 21

WIPO PC

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月25日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-082784  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-082784]

出願人 トッパン・フォームズ株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY  
DOCUMENT

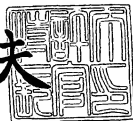
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 8月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3067832

【書類名】 特許願

【整理番号】 P030203

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台 1丁目 6番地 トッパン・フ  
ォームズ株式会社内

【氏名】 江藤 桂

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台 1丁目 6番地 トッパン・フ  
ォームズ株式会社内

【氏名】 日暮 久乃

【特許出願人】

【識別番号】 000110217

【氏名又は名称】 トッパン・フォームズ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100123788

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 昭夫

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201087

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜被覆重合トナー、薄膜被覆重合トナーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合トナー 1 次粒子が熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナー。

【請求項 2】 重合トナー 1 次粒子の凝集体から主になるトナー 2 次粒子が熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナー。

【請求項 3】 前記表面薄膜は実質的に連続しており、前記表面薄膜形成前の前記トナーは常温で粉体である請求項 1 又は 2 記載のトナー。

【請求項 4】 前記表面薄膜の平均膜厚は  $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$  である請求項 1 乃至 3 何れか記載のトナー。

【請求項 5】 前記熱硬化性樹脂は尿素系樹脂またはメラミン系樹脂である請求項 1 乃至 4 何れか記載のトナー。

【請求項 6】 結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を重合してトナー 1 次粒子の分散物を調製する工程と、  
該トナー 1 次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、  
該トナー 1 次粒子を溶融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該トナー 1 次粒子の表面に被覆する工程と  
を具備するトナーの製造方法。

【請求項 7】 結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を重合してトナー 1 次粒子の分散物を調製する工程と、  
該トナー 1 次粒子を凝集しトナー 2 次粒子の分散物を調製する工程と、  
該トナー 2 次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、  
該トナー 2 次粒子を溶融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該トナー 2 次粒子の表面に被覆する工程と  
を具備するトナーの製造方法。

【請求項 8】 前記トナー 2 次粒子の調製後に、前記トナー 2 次粒子を加熱する請求項 7 記載のトナーの製造方法。

【請求項 9】 前記薄膜が表面に被覆されたトナーを、前記薄膜が熱破壊さ

れない温度範囲で加熱する請求項 6 乃至 8 記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性樹脂により薄膜被覆された重合トナー、特に加熱定着法に好適なトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真方式で使用するトナーには、大別して、粉碎トナー及び重合トナーがある。粉碎トナーは、結着樹脂にトナーの各種構成要素を溶融混練し、粉碎し、分級し、微粒子とすることで製造される。また、重合トナーは、乳化重合、懸濁重合および分散重合などの方法でモノマーを重合し、トナーの各種構成要素を含有する微粒子状の結着樹脂を作製することで製造される。

【0003】

中でも、最近では、重合法により作製したトナーを使用することが多数提案されており、重合トナーは電子写真方式の現像剤として優れた性能を有しているため、本格的に実用化されつつある。また、重合法により作製したトナー 1 次粒子を更に凝集し会合体としてトナー 2 次粒子をとし、これを使用することが、例えば、特許文献 1 及び 2 などで提案されている。この様にして得られる重合凝集トナーも、電子写真方式の現像剤として優れた性能を有しており、実用化されつつある。

【0004】

これらのトナーを含む現像剤の定着方式としては、加熱ロール等を用いる接触加熱方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式、加圧ロール等を用いる接触加圧方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加熱加圧方式などが提案されており、実用化されている。

【0005】

これらの定着方式の中でも、接触加熱方式、非接触加熱方式および接触加熱加圧方式などの加熱定着方式においては、主にトナーの軟化温度により定着温度が

決定される。トナーの軟化温度が十分に低ければ定着温度を十分に下げることができ、定着温度が十分に低ければ、定着に要する熱エネルギーを低減でき定着時間を短縮できるため、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。この様な観点から、例えば、軟化温度が低い低融点トナー等が開発されている。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平05-265252号公報

##### 【特許文献2】

特開平06-329947号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、軟化温度が低いトナーを使用すると、トナー同士が凝集し易い傾向にあり、搬送性が低下し、ブロッキングが発生する傾向にある。

#### 【0008】

一方、軟化温度が高いトナーを使用した場合、ブロッキング性は低く搬送性は良好であるが、例えば、加熱ロール定着法の場合、十分な定着を実現するには、定着温度を十分に高くする必要がある。また、トナーが付着した支持体がニップを通過する時間を十分に確保する必要があるため、定着に長時間を要する場合がある。更に、フラッシュ定着法で高速定着を実現するためには、高強度のフラッシュ光を照射する必要があり、エネルギーの消費が激しく、支持体が劣化する場合もあり、高速化に技術的な限界があった。

#### 【0009】

以上の様にトナーの低凝集性（抗ブロッキング性または低ブロッキング性）および高速定着性を両立することは一般に困難であり、この傾向は重合トナーの場合についても同様である。このため、重合トナーは高い性能を有しているにもかかわらず、不具合が生じる場合があり、重合トナーの性能を十分活かさない場合があった。

#### 【0010】

また、重合凝集トナーの場合も、低凝集性（抗ブロッキング性または低ブロッ

キング性) および高速定着性を両立することは一般に困難であり、重合凝集トナーは高い性能を有しているにも関わらず、不具合が生じる場合があり、重合凝集トナーの性能を十分活かせない場合があった。

#### 【0011】

この様な状況に鑑み、本発明においては、重合トナーの低凝集性(抗ブロッキング性または低ブロッキング性) および低温定着を両立することを目的とする。

#### 【0012】

特に、軟化温度の低い重合トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いロッキング性を両立を本発明の目的とする。

#### 【0013】

この様に、軟化温度およびロッキング性が低い重合トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現する。

#### 【0014】

また、重合凝集トナーの低凝集性(抗ブロッキング性または低ブロッキング性) および低温定着を両立することも本発明の目的とする。

#### 【0015】

特に、軟化温度の低い重合凝集トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いロッキング性を両立を本発明の目的とする。

#### 【0016】

この様に、軟化温度およびロッキング性が低い重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現する。

#### 【0017】

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明によれば、重合トナー1次粒子が熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナーが提供される。

## 【0018】

このような表面が熱硬化性樹脂の被膜により被覆された重合トナーは、図1に示す様に、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を重合してトナー1次粒子11の分散物を調製する工程と、  
該トナー1次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、  
該トナー1次粒子を熔融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜31を該トナー1次粒子の表面に被覆する工程とを具備する方法により製造できる。

## 【0019】

また、重合トナー1次粒子の凝集体から主になるトナー2次粒子が熱硬化性樹脂を含んでなる薄膜により表面被覆されたトナーが提供される。

## 【0020】

このような表面が熱硬化性樹脂の被膜により被覆された重合凝集トナーは、図2に示す様に、結着樹脂の原料である結着樹脂モノマーを含むトナー原料を重合してトナー1次粒子10の分散物を調製する工程と、  
該トナー1次粒子を凝集しトナー2次粒子20の分散物を調製する工程と、  
該トナー2次粒子の分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合する工程と、  
該トナー2次粒子を熔融することなく、該熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜30を該トナー2次粒子の表面に被覆する工程とを具備する方法により製造できる。

## 【0021】

ここで「熔融」とは、加熱によりトナーが完全に熔融したり液化する場合を言い、軟化および熱変形などは含まない。加熱によりトナーが部分的に熔融したとしても、それがトナーの軟化および変形などの程度であれば、トナーの表面に被膜を形成できるからである。

## 【0022】

また、「樹脂化」とは、重合度が十分に高く完全な樹脂化のみならず、重合度が中程度の部分的な樹脂化も含むものであり、トナー同士の融着が阻害される程度の重合度を有する重合体を形成することを意味する。

## 【0023】

軟化温度の十分低い重合トナーおよび重合凝集トナーの表面を熱硬化性樹脂により被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗プロッキング性を実現し、低い定着温度および低いロッキング性を両立し得る表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを実現できる。

## 【0024】

具体的には、トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することによる定着温度の上昇幅を、好ましくは20℃以下、より好ましくは15℃以下、更に好ましくは10℃以下に抑えることができる。

## 【0025】

また、最終的に得られる表面薄膜被覆トナーの定着温度を、好ましくは145℃以下、より好ましくは125℃以下、更に好ましくは100℃以下とできる。

## 【0026】

この様な、低い定着温度および低いロッキング性を両立し得る表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現でき、定着に要する熱エネルギーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

## 【0027】

より具体的には、加熱ロール等を用いる接触加熱方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加熱加圧方式などの加熱定着方式において、十分に低い定着温度での定着を実現でき、定着に要する熱エネルギーを低減でき、定着時間を短縮でき、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

## 【0028】

なお、十分な抗プロッキング性を実現するためには、トナーの表面が実質的に連続した薄膜により被覆されていることが好ましい。ここで、「実質的に連続して」とは、例えば粉体状の被覆材が融着して被覆されている様な状態ではないことを意味し、トナーの性能が低下する程の欠損は存在していないことを意味し、この様な表面被膜は電子顕微鏡などを用いて確認できる。また、簡易的には、内包

されるトナーが実質的に漏洩しないことでも確認できる。

#### 【0029】

実質的に連続した被膜は、固体表面上で原料を樹脂化することで形成できる。このため、薄膜被覆前のトナーは常温において粉体であり、表面被膜を形成している際にも粉体であることが好ましい。

#### 【0030】

具体的には、粉体状のトナーの分散物に熱硬化性樹脂前駆体を混合し、粉体トナーを溶融することなく熱硬化性樹脂前駆体を樹脂化して薄膜をトナーの表面に被覆する。

#### 【0031】

トナーの表面には薄膜の熱硬化性樹脂壁があるため、例え、軟化温度の低いトナーの場合でも、表面に薄膜被覆を形成することによりトナー同士が凝集することを抑制できる。

#### 【0032】

乳化重合、懸濁重合および分散重合などの方法で製造される重合トナーの場合、重合トナーを製造し引続き重合トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することにより、重合トナーを被覆工程に先立ち分離精製するなどが必要がないため、良好な生産性および性能を実現できる。

#### 【0033】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0034】

##### (重合トナー)

重合トナー 1 次粒子は、乳化重合法、懸濁重合法および分散重合法などで調製できる。これらの重合方法は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体とラジカル重合開始剤とを用い、適当な媒体中で必要に応じて分散剤の存在下で進行させる。

#### 【0035】

重合開始剤としては、乳化重合では水溶性開始剤を、懸濁重合および分散重合

では油性開始剤を使用する。水性開始剤としては、例えば、過硫酸塩（過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム等）、水性アゾ系開始剤（4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩など）、水性パーオキサイド化合物（過酸化水素など）等を使用する。また、油性開始剤としては、例えば、油性アゾ系開始剤（2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等）、油性パーオキサイド化合物（ベンゾイルパーオキサイド等）等を使用する。更に、これらの開始剤は還元剤と組合せてレッドックス系開始剤として用いる事もできる。還元剤としては、メタ重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸等を使用する。

#### 【0036】

分散剤としては、低分子化合物の界面活性剤（アニオン性、カチオン性およびノニオン性）、高分子化合物の界面活性剤（アニオン性、カチオン性およびノニオン性）、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシアルキルセルロース等を使用する。また、コロイド状無機化合物として、燐酸三カルシウム、コロイダルシリカ、コロイド状アルミナ等を使用する。特に、懸濁重合の分散剤としては、粒子生成後除去が容易な燐酸三カルシウムが好ましい。

#### 【0037】

単量体としては、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-クロルスチレン、o-クロルスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-ブトキシスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジクロルスチレン、p-クロルメチルスチレン、o-クロルメチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン等のスチレン系化合物；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）メタクリル酸メチル、（メタ）メタクリル酸プロピル、（メタ）メタクリル酸イソブチル、（メタ）メタクリル酸-n-ブチル、（メタ）メタクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）メタクリル酸ドデシル、（メタ）メタクリル酸ス

テアリル等のアクリル系化合物；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、ジメチルブタジエン等の共役ジエン類などを使用する。

#### 【0038】

また、解離基を有する単量体を使用することもできる。解離基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基（第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン等を含む）、第四級アンモニウム塩等を例示できる。具体的には、カルボキシル基を含む単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、マイレン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等を使用する。また、スルホン酸基を有する単量体として、ステレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート及びこれらの塩等を使用する。更に、リン酸基を有する単量体として、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等を使用する。

#### 【0039】

また、アミノ基アクリル（メタクリル）酸エステル、アクリル（メタクリル）酸アミド、窒素上で炭素原子数1～18のアルキル基でモノ又はジ置換されたアクリル（メタクリル）酸アミド、窒素を環員として有する複素環で置換されたビニル化合物、N、N-ジアリルアルキルアミン、その第四級アンモニウム塩などを使用できる。より具体的には、アクリル（メタクリル）酸エステルとして、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート（例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等）及びこれらの酸塩又は第四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を使用できる。

## 【0040】

また、アクリル（メタクリル）酸アミド、窒素上で炭素原子数1～18のアルキル基でモノ又はジ置換されたアクリル（メタクリル）酸アミドを使用でき、具体例としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、ピペラジル（メタ）アクリルアミド、N-オクタデシルメタアクリルアミド等を使用できる。

## 【0041】

また、窒素を環員として有する複素環で置換されたビニル化合物、N, N-ジアリルアルキルアミン、その第四級アンモニウム塩の具体例として、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、これらの第四級アンモニウム塩、N, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を使用できる。

## 【0042】

また、ビニルベンジルクロライド、ビニルフェネチルクロライド等の活性ハロゲンを含む単量体も使用できる。

## 【0043】

なお、重合を行った後に適当なアミンを用い、三級アミン又は四級アンモニウム塩を形成する場合もある。又、ジアルキルアミン及び第四級アンモニウム塩として共重合する事もできる。例えば、ビニルベンジルクロライドにジアルキルアミンをモノマーに反応または高分子反応で導入することができる。

## 【0044】

更に、必要に応じて、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の架橋性モノマーを使用する。

## 【0045】

また、重合トナー1次粒子を構成する重合体の重量平均分子量は、一般に1,000～1,000,000の範囲とされる。

## 【0046】

（重合凝集トナー）

以上の様にして得られた重合トナー 1 次粒子は、最終的に得られるトナーの要求性能などを考慮して、必要に応じて、凝集し、会合して重合トナー 2 次粒子とされ、これに表面被膜を施す。

#### 【0047】

重合トナー 1 次粒子の凝集および会合は、重合トナー 1 次粒子の分散液に、水溶性高分子、酸類、アルカリ類、水溶性塩類、水溶性有機溶媒などの凝集剤を添加することで行われる。

#### 【0048】

水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、変性カルボキシメチルセルロース等を使用する。

#### 【0049】

水溶性高分子の使用量は、重合トナー 1 次粒子を十分に凝集する観点から、分散液 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、50 質量部以下が好ましい。

#### 【0050】

酸類としては、酢酸および酢酸誘導体などの有機酸；塩酸および塩酸誘導体などの無機酸などを使用する。

#### 【0051】

酸類の使用量は、重合トナー 1 次粒子を十分に凝集する観点から、分散液 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、50 質量部以下が好ましい。

#### 【0052】

アルカリ類としては、アンモニア及びアンモニア誘導体などの塩基性有機物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の塩基性無機物などを使用する。

#### 【0053】

アルカリ類の使用量は、重合トナー 1 次粒子を十分に凝集する観点から、分散液 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、50 質量部以下が好ましい。

## 【0054】

水溶性塩類としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属などの一価の金属を含む塩；カルシウム及びマグネシウム等のアルカリ土類金属、マンガン及び銅などの二価の金属を含む塩；鉄およびアルミニウム等の三価の金属を含む塩などを使用する。一価の金属を含む塩の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム等を使用する。二価の金属を含む塩の具体例としては、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を使用する。三価の金属を含む塩の具体例としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等を使用する。

## 【0055】

水溶性塩類の使用量は、重合トナー１次粒子を十分に凝集する観点から、分散液１００質量部に対して、０．１質量部以上が好ましく、得られるトナーの他の性能の観点から、５０質量部以下が好ましい。

## 【0056】

水溶性有機溶媒としては２５℃の水１００質量部に対して０．０１質量部以上溶解する有機溶媒が好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、sec-ペンタノール、３-ペンタノール、２-メチル-１-ブタノール、２-メチル-２-ブタノール、３-メチル-１-ブタノール、３-メチル-２-ブタノール、２，２-ジメチル-１-プロパノール、シクロヘキサノール、１-ヘキサノール、２-メチル-１-ペンタノール、４-メチル-２-ペンタノール、２-エチル-１-ブタノール、１-メチルシクロヘキサノール、２-メチルシクロヘキサノール等のアルコール類；アセトニトリル、プロピオニトリル、サクシニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、イミダゾール等のアミン類；アセトン；等を使用する。

## 【0057】

水溶性有機溶媒の使用量は、重合トナー１次粒子を十分に凝集する観点から、

分散液 100 容量部に対して、1 容量部以上が好ましく、5 容量部以上がより好ましく、10 容量部以上が更に好ましい。また、得られるトナーの他の性能の観点から、200 容量部以下が好ましく、100 容量部以下がより好ましく、80 容量部以下が更に好ましい。

#### 【0058】

なお、以上に説明した凝集剤は、必要に応じて、2 種類以上を併用することもできる。

#### 【0059】

更に、重合トナー 2 次粒子を調製した後に、得られた重合トナー 2 次粒子を加熱することもある。凝集剤の添加により生成した重合トナー 2 次粒子を加熱することにより、重合トナー 1 次粒子を融着し、更に強固に凝集された重合トナー 2 次粒子を作製できる。また、凝集剤の添加により生成した重合トナー 2 次粒子を加熱することにより、重合トナー 1 次粒子を軟化し、重合トナー 2 次粒子の形状を整形できる。

#### 【0060】

この様な観点から、加熱処理の加熱温度は、重合トナー 1 次粒子を構成する重合体のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) の -10 ~ +50℃ の範囲で行うことが好ましい。

#### 【0061】

##### (熱硬化性樹脂)

薄膜被覆される熱硬化性樹脂としては、高性能のトナーを製造できるものであれば特に制限されないが、固体状のトナー上に被膜を形成するため、樹脂原料を反応場に水系媒体側からのみ供給する方式で作製できるものとされる。具体的には、in situ 重合法、液中硬化被覆法、コアセルベーション法などにより作製される被膜が好ましく、反応性などの観点から、in situ 重合法により作製される被膜が好ましい。in situ 重合法においては、水系媒体にのみ樹脂被膜の原料が存在しており、この原料が微粒子上で反応して樹脂化し、被膜が形成される。

#### 【0062】

熱硬化性樹脂の種類としては、上記の様な方法で形成されるものであれば特に制限されないが、得られる薄膜の性能が優れる等の理由から、メラミン系、尿素レゾルシン系などの尿素系、ウレタン系、アミド系、オレフィン系、ゼラチン・アラビアゴム系などを使用し、吸水性が低く貯蔵安定性に優れる等の理由から、メラミン系および尿素レゾルシン系などの尿素系などが好ましい。メラミン系樹脂および尿素レゾルシン系などの尿素系樹脂は低吸水性であるため、薄膜被覆トナーを乾燥する際に薄膜被覆トナーが結着することを抑制し、トナーの平均粒子径および粒子径分布が変化することを抑制でき、また、貯蔵中に腐敗することもない。

#### 【0063】

具体的には、被覆薄膜をメラミン樹脂から作製する場合、メチロール化メラミン系化合物を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

#### 【0064】

また、被覆薄膜を尿素樹脂から作製する場合、メチロール化尿素系化合物を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

#### 【0065】

また、被覆薄膜をウレタン樹脂から作製する場合、アミノールカルボニルモノオキシ化合物を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

#### 【0066】

また、被覆薄膜をアミド樹脂から作製する場合、アミノ酸誘導体を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

#### 【0067】

また、被覆薄膜をオレフィン樹脂から作製する場合、エチレン、プロピレン、スチレン、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレンージビニルベンゼン等を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

#### 【0068】

なお、以上の中には熱硬化性樹脂以外の樹脂も含まれているが、必要に応じて、これらの非熱硬化性樹脂を使用することもできる。

## 【0069】

特に、表面被膜を形成しても定着温度が大きく上昇することが少ない等の理由から、熱硬化性樹脂として尿素系樹脂が好ましい。尿素系樹脂は、濃縮型尿素系樹脂前駆体および尿素系樹脂前駆体混合物などを樹脂化することで形成できる。

## 【0070】

濃縮型尿素系樹脂前駆体とは、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方とを部分縮合し、樹脂成分を所定濃度に調整したものを言う。

## 【0071】

なお、得られる尿素系樹脂被覆トナーの性能の観点からは、尿素およびホルムアルデヒドを部分縮合することが好ましい。

## 【0072】

部分縮合の際の仕込み比としては、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方の1モル部に対して、十分な抗ブロッキング性を実現する観点から、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方を1.5モル部以上とすることが好ましく、1.7モル部以上がより好ましく、1.8モル部以上が更に好ましい。一方、十分な低温定着性を実現する観点から、2.5モル部以下が好ましく、2.3モル部以下がより好ましく、2.2モル部以下が更に好ましい。

## 【0073】

また、部分縮合後の樹脂成分の濃度としては、十分な抗ブロッキング性を実現する観点から、50質量%以上が好ましく、55質量%以上がより好ましく、一方、十分な低温定着性を実現する観点から、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましい。

## 【0074】

尿素系樹脂前駆体混合物は、尿素および尿素誘導体の少なくとも何れか一方と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体の少なくとも何れか一方とを含む。

## 【0075】

また、必要に応じて、尿素、尿素誘導体、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体以外の単量体成分を共縮合させた共縮合型尿素系樹脂が好ましい場合もある。

#### 【0076】

共縮合成分としては、ハイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール等の芳香族2価アルコール類などを使用する。

#### 【0077】

中でも、非着色性の共縮合成分が好ましく、この観点から、ハイドロキノン、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール等が好ましい。これらの共縮合成分を使用して作製された尿素系樹脂の表面被膜は、トナーの被覆工程や定着工程において安定であり、着色が少ないため好ましい。

#### 【0078】

トナー表面に形成された薄膜の表面被膜の平均膜厚は、表面被膜としての十分な性能を実現する観点から、 $0.005\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、一方、表面被膜の形成による定着温度の上昇を抑制する観点から、 $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.08\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

#### 【0079】

なお、トナーの要求性能上など理由から必要に応じては、 $1\mu\text{m}$ 以下とする場合や、 $0.5\mu\text{m}$ 以下とする場合もある。

#### 【0080】

(トナーの形状)

熱硬化性樹脂により十分に薄膜の被膜が個々のトナー上に形成されている場合、被覆前のトナーの平均粒子径および粒子径分布と、被覆後のトナーの平均粒子径および粒子径分布との相違は僅かとなる。

#### 【0081】

被覆前のトナーの体積平均粒子径としては、トナーの総合的な性能の観点から、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、一方、画像の解像度の観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu$

m以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

#### 【0082】

同様に、被覆後のトナーの体積平均粒子径としても、トナーの総合的な性能の観点から、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、一方、画像の解像度の観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

#### 【0083】

また、薄膜が表面に被覆されたトナーを、薄膜が熱破壊されない温度範囲で加熱することで、トナーの形状を整えることができる。

#### 【0084】

具体的には、熱硬化性樹脂が熱破壊されず内包されているトナー成分が実質的に外部に漏洩しない温度範囲で、表面が被覆されたトナーを加熱する。この加熱により、内包されるトナー成分が溶融し、トナーの形状が整えられ整形される。この結果、トナーの真球度が向上し、丸み度が向上し、表面の凹凸が減少する。

#### 【0085】

よって、この加熱工程は、表面が薄膜により被覆されたトナーの加熱整形工程と考えることができ、加熱するのみで簡便、安価および効率的にトナーの形状を球形に整えることができる。

#### 【0086】

なお、熱硬化性樹脂が熱破壊されず内包されているトナー成分が実質的に外部に漏洩しない温度範囲とは、例えば、熱硬化性樹脂のガラス転移温度以下が好ましく、具体的には $95^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $85^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $75^{\circ}\text{C}$ 以下が更に好ましい。また、低温定着が可能なトナーを念頭とする場合は、 $80^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $70^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましい。

#### 【0087】

一方、内包されているトナー成分を十分に溶融しトナーの形状を十分に整形する観点から、加熱整形の温度範囲としては、表面被膜が形成される前のトナーの軟化温度以上が好ましい。また、トナーの結着樹脂のガラス転移温度以上が好ましい。具体的には、 $35^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、 $40^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $45^{\circ}\text{C}$

以上が更に好ましい。

#### 【0088】

加熱整形により、真球度が十分に高く、丸み度が十分に高く、表面の凹凸が少ない、表面が熱硬化性樹脂により被覆されたトナーを、簡便、安価および十分な生産性で製造できる。

#### 【0089】

加熱整形されたトナーを使用することにより、トナーの十分な搬送性と、画像の十分な解像度とを実現できる。

#### 【0090】

(トナーの熱的性質)

表面被膜を被覆する前のトナーの軟化温度は、トナーを尿素系樹脂薄膜で被覆する際にトナーが軟化することを抑制するため、30℃以上が好ましく、35℃以上がより好ましく、40℃以上が更に好ましく、一方、定着温度を十分低温とし、また高速の定着を実現する観点から、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましく、80℃以下とする場合もある。

#### 【0091】

表面被膜を被覆する前のトナーの定着温度は、十分な抗ブロッキング性を実現する観点から、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましく、一方、定着温度を十分低温とし、また高速の定着を実現する観点から、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましく、80℃以下とする場合もある。

#### 【0092】

また、以上と同様の観点から、トナーを構成する重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、10℃以上が好ましく、20℃以上がより好ましく、30℃以上が更に好ましく、一方、90℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、70℃以下が更に好ましい。

#### 【0093】

(色材)

色材はトナーの重合時または重合後に添加し、トナーの特性を低下させることなく十分に着色できるものであれば特に制限されないが、チャネルカーボン、ファーストカーボン等のカーボンブラック；ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料；ファーストイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、プリリアントカーミン、パラブラウン等のアゾ顔料；銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料；フラバントロンイエロー、ジプロモアントロンオレンジ、ベリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料；分散染料、油性染料などを用い、必要に応じて複数の色材を併用することもできる。

#### 【0094】

また、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、パライト粉、ホワイトカーボン、シリカ、アルミナホワイト、水酸化アルミニウム、カオリンクレイ等の粘土鉱物、タルク、マイカ、ネフェリンサイアナイト等の体質顔料も使用できる。

#### 【0095】

黒色トナーの場合、黒色色材として、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー色材、マゼンタ色材およびシアン色材を混合して黒色に調色された色材などを用いる。

#### 【0096】

カラー画像の場合、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー等を作製する。

#### 【0097】

イエロー色材としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168 及び 180 等を使用し、C. I. ソルベントイエロー 93、162、163 等の染料を併用しても良い。

#### 【0098】

マゼンタ色材としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アン

トラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントレッド 2、3、5、6、7、23、48；2、48：3、48：4、57：1、81：1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221 及び 254 等を使用する。

#### 【0099】

シアン色材としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントブルー 1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62 及び 66 等を使用する。

#### 【0100】

白色トナーの場合、白色色材として、酸化チタン、チタン白、酸化亜鉛、亜鉛白、硫化亜鉛、リトボン、鉛白、アンチモン白、ジルコニア、酸化ジルコニア等を使用する。

#### 【0101】

なお、色材のトナー全体に占める割合は、普通、1～20質量%とする。

#### 【0102】

##### (電荷制御剤)

電荷制御剤としては、トナーの特性を低下させることなく十分に電荷を制御できるものであれば特に制限されないが、負極性電荷制御剤および正極性電荷制御剤を用いる。

#### 【0103】

負極性電荷制御剤の具体例としては、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸およびそれらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、

カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル-スルホン酸共重合体、及びノンメタルカルボン酸系化合物などが有るが、Cr 錯塩染料などの電子受容性染料、電子受容性有機錯体、銅フタロシアニンのスルホニルアミン、塩素化パラフィン等が好ましい。

#### 【0104】

また、正極性電荷制御剤の具体例としては、ニグロシン、脂肪酸金属塩による変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩および4級アンモニウム塩又はオニウム塩のレーキ顔料、トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、例えば、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物）、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキシド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類などが有るが、電子供与性のニグロシン染料、第四級アンモニウム塩などが好ましい。

#### 【0105】

なお、電荷制御剤のトナー全体に占める割合は、普通、0.01~10質量%とする。

#### 【0106】

（キャリア成分）

現像剤の種類には、一般に2成分系および1成分系が有る。2成分系で使用するトナーは、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、表面処理剤などを用いて作製され、キャリアと混合されて2成分系現像剤とされる。

#### 【0107】

一方、1成分系現像剤の場合、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、表面処

理剤などに加え、キャリア成分がトナーに配合されており、トナーのみで現像剤として使用する。1成分系現像剤用のトナーはキャリア成分を含んでいるため、2成分系現像剤用のトナーと比較して、密度が高い。このため、薄膜被覆トナーを洗浄後、沈降法により薄膜被覆トナーを回収する際、薄膜被覆トナーの高い沈降速度を実現できるため、回収を良好に行うことができ、分散剤などを容易に除去できる。

#### 【0108】

この様な観点から、キャリア成分としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケル等の金属；これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属；これらの金属の合金、酸化物およびその混合物などを使用し、具体的には、表面酸化の鉄粉、表面未酸化の鉄粉、ニッケル粉、銅粉、亜鉛粉、コバルト粉、マンガン粉、クロム粉、希土類粉などの金属粉；これらの金属の酸化物粉；これらの金属の合金粉；これらの合金の酸化物粉；フェライト粉；マグネタイト粉などを使用し、トナー全体に対して1～60質量%添加する。

#### 【0109】

トナーは、必要に応じてキャリアと混合される。混合は、Vブレンダーなどを用いて行われる。

#### 【0110】

また、湿式トナーの場合は、ボールミル及びアトライタ等の混合機にトナー成分とキャリア液体とを投入し、十分に分散させて、混合工程および造粒工程を同時に行う。

#### 【0111】

##### (表面被膜の形成)

トナー表面に薄膜を被覆する工程においては、良好な薄膜被覆を実現するためには、分散剤の選択が重要である。分散剤は、トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させ、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除

去できる等の観点から選択される。洗浄工程において分散剤を十分に除去できない場合、薄膜被覆トナーの洗浄後に加熱乾燥すると、薄膜被覆トナーが結着することがある。薄膜被覆トナーが結着すると、トナーの平均粒子径および粒子径分布が乱れることとなり、結着した薄膜被覆トナーを強制的に解砕すると被膜が剥離する場合がある。

#### 【0112】

トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させる観点からは、カルボキシル基などを有するアニオン性分散剤が好ましい。また、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除去する観点からは、分散剤の分子量は500, 000以下が好ましい。

#### 【0113】

より具体的には、重量平均分子量500, 000以下の高分子化合物および分子量10, 000以下の低分子化合物が好ましい。また、高分子化合物の場合、重量平均分子量は100, 000以下がより好ましく、10, 000以下が更に好ましく、低分子化合物の場合、分子量は1, 000以下がより好ましい。

#### 【0114】

なお、分散剤の分子量の指標として、分散剤の25質量%水溶液の25℃における溶液粘度は、500mPa・s以上が好ましく、1, 000mPa・s以上がより好ましく、2, 000mPa・s以上が更に好ましく、一方、100, 000mPa・s以下が好ましく、50, 000mPa・s以下がより好ましく、30, 000mPa・s以下が更に好ましい。

#### 【0115】

また、樹脂化反応による被覆工程において分散剤の混合物に占める濃度は、トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させる観点から、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましく、一方、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除去する観点から、15質量%以下が好ましく、12質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下とする場合もある。

#### 【0116】

なお、分子量の高い分散剤を使用する場合は、分散剤の濃度を低下させる。例えば、重量平均分子量が100,000~1,000,000の分散剤を使用する場合や、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が100,000~1000,000 mPa・sの場合、樹脂化反応による被覆工程において分散剤の混合物に占める濃度を、例えば0.01~0.1質量%とする。但し、5質量%以下とすることもある。

#### 【0117】

また、分散剤の種類としては、ポリ及びオリゴ（メタ）アクリル酸、スチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物（開環率は30~80%が好ましい）、スチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、エチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物（開環率は30~80%が好ましい）、エチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、イソブチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物（開環率は30~80%が好ましい）、イソブチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、ポリ及びオリゴビニルアルコール、ヘキサエチルセルロース由来のオリゴマー、メチルセルロース由来のオリゴマー、カルボキシメチルセルロース由来のオリゴマー、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン硫酸塩などを使用でき、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

#### 【0118】

ここで、樹脂化反応が急激に進行することを抑制するために、トナーを分散する温度と樹脂薄膜の原料を混合する温度とは、原料を樹脂化し被覆を形成する樹脂化反応温度より低くすることが好ましく、更に樹脂化反応温度は徐々に昇温することが好ましい。具体的には、分散温度および混合温度は10~40℃が好ましく、樹脂化反応温度は30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が更に好ましく、一方、100℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましく、80℃以下が更に好ましい。

## 【0119】

また、樹脂化反応が急激に進行することを抑制するために、樹脂化反応用の混合物は弱酸性が好ましく、具体的にはpHを3～6程度にする。

## 【0120】

以上のようにして得られた薄膜被覆トナーは、被覆工程後の洗浄工程において沈降法により容易に回収でき、分散剤を容易に除去できるので、加熱乾燥しても、薄膜被覆トナー同士が結着することは殆どない。このため、加熱乾燥工程後に薄膜被覆トナーを容易に解砕でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を有する薄膜被覆トナーを製造できる。

## 【0121】

(定着方法)

以上で得られた薄膜被覆トナーの定着方法は、加熱ロール等を用いる接触加熱方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式、加熱加圧ロール等を用いる接触加熱加圧方式などに好適である。

## 【0122】

これらの加熱方式の場合、加熱により薄膜被覆トナーの内芯トナーが熱膨張し薄膜被覆が破壊されることで内芯トナーが露出され支持体に定着される。加熱の際の熱エネルギーは薄膜被覆が破壊されるのに必要な量で十分であり、内芯トナーとして軟化温度が十分に低いものを使用すれば低エネルギーで高速な定着を実現できる。また、フラッシュ定着法においては、赤外線照射により内芯トナーの温度が瞬時に昇温されるため、内芯トナーが瞬時に熱膨張し薄膜被覆が瞬時に破壊され、高速な定着を実現できる。更に、加圧方式の場合、圧力により薄膜被覆が破壊されるので、加熱定着法およびフラッシュ定着法などと併用することにより、支持体に対する高速定着を実現できる。

## 【0123】

以上の定着方式において、軟化温度が低い内芯トナーを使用すれば低エネルギーで高速な定着を実現できるが、内芯トナーは薄膜被覆されているため、軟化温度が低い内芯トナーを使用しても、薄膜被覆トナー同士が凝集することを抑制できる。

## 【0124】

なお、最終的に得られる表面薄膜被覆トナーの定着温度は、高速定着および省エネルギーの観点から、145℃以下が好ましく、125℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましい。

## 【0125】

## 【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。なお、特に明記しない限り、試薬等は市販の高純度品を使用した。

## 【0126】

## (平均粒子径)

トナーの平均粒子径は、トナーを電子顕微鏡で観察し、得られた画像中のトナーの直径を計測し平均することで、数平均粒子径および粒子径分布を算出できる。また、体積平均粒子径および粒子径分布は、オリフィスを利用する方法および光散乱法などにより測定できる。オリフィスを利用する方法の場合、例えばCoulter Electronics社(英国)製のコールターマルチサイダーを用いて測定できる。

## 【0127】

## (被覆薄膜の平均膜厚)

トナー上に被覆された薄膜の平均膜厚は、被覆前のトナーの平均粒子径と被覆後のトナーの平均粒子径とから算術的に計算できる。また、薄膜被覆トナーをエポキシ樹脂中などで固定し、切断して、断面を電子顕微鏡で観察することによっても計測できる。更に、薄膜の形成で消費された原料の量とトナーの平均粒子径とからも算術的に計算できる。

## 【0128】

## (軟化温度)

軟化温度(℃)は、一定加圧下での溶融押出法により測定できる。この方法では、所定量の試料を昇温しながら一定加重でノズルより押し出し、所定量の試料が流出するか又は流出速度が所定の値に達する温度(流出開始温度)をもって軟化

温度を決定する。また、JIS K 7234に従い環球法によっても軟化温度を測定できる。

#### 【0129】

(ガラス転移温度)

ガラス転移温度 ( $T_g$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ) は、示差走査熱量測定法および動的粘弾性測定法により測定できる。また、Foxらによる以下の経験式に従って、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を計算することもできる；

$$1/T_g = \sum (1/T_{gi})$$

なお、式中、 $T_{gi}$  は  $i$  番目の単量体を重合して得られるホモポリマーのガラス転移温度であり、 $\Sigma$  は  $i$  について総和を取ることを意味する。

#### 【0130】

(画像の形成)

0.1質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 (和光順業製) 40質量部と、オリエント化学社製トナー用荷電制御剤 (商品名: BONTRO N N-01、BONTRO N P-51、BONTRO N S-34、BONTRO N E-84) とを10質量部と計量し、ガラスビーズ (直径2mm) 100質量部を加え、フタ付きの容器に投入する。これを、RED DEVIL EQUIPMENT社製RED DEVIL 5400 (商品名) で2時間粉砕し、次に150メッシュの振るいでガラスビーズを除去して帯電制御剤分散物を調製する。

#### 【0131】

得られた帯電制御剤分散物を、薄膜被覆後のトナーの洗浄工程の最後で、混合物の全体に対して0.5質量%となる様に加える。その後、洗浄操作を4~5回繰り返し、トナーを洗浄し、ステンレス製バットに移した後、40 $^{\circ}\text{C}$ に設定したヤマト科学製の送風乾燥機 (商品名: Fine Oven DH-42) 中で10時間乾燥する。

#### 【0132】

得られた現像剤を市販の複写機のトナーカートリッジに充填し、ベタ画像を形成して、トナーの搬送性および定着性を評価する。

## 【0133】

## (実施例 1-1) 薄膜被覆トナー 1-1

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加熱して 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

## 【0134】

得られた重合トナー 1 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 4.5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名: ミルベン 607) 8.2 質量部を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

## 【0135】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

## 【0136】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

## 【0137】

その後、薄膜被覆トナーを 40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 1-1 を得た。

## 【0138】

得られた薄膜被覆トナー 1-1 の体積平均粒子径を測定すると 8 μm であり、薄膜の平均膜厚は 0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから

確認できた。

#### 【0139】

また、薄膜被覆トナー 1-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0140】

(実施例 1-2) 薄膜被覆トナー 1-2

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加温して 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

#### 【0141】

得られた重合トナー 1 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 4.5 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名: ミルベン 607) 8.2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

#### 【0142】

更に、引続き、混合物を 70℃まで昇温し、攪拌しながら 2 時間保温した。

#### 【0143】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0144】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

## 【0145】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー1-2を得た。

## 【0146】

得られた薄膜被覆トナー1-2の体積平均粒子径を測定すると8 $\mu$ mであり、薄膜の平均膜厚は0.03 $\mu$ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

## 【0147】

また、薄膜被覆トナー1-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

## 【0148】

(濃縮型尿素系樹脂前駆体の調製)

先ず、尿素1モル部とホルムアルデヒド2モル部とをアンモニア存在下75℃で縮合し、粘稠なシロップ状物を得た。これを真空蒸発させ樹脂成分を60質量%に調整し、濃縮型尿素系樹脂前駆体を得た。

## 【0149】

(実施例2-1) 薄膜被覆トナー2-1

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3質量部を添加し重合して、重合トナー1次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

## 【0150】

得られた重合トナー1次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000mPa・sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分

で55℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

#### 【0151】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0152】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0153】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー2-1を得た。

#### 【0154】

得られた薄膜被覆トナー2-1の体積平均粒子径を測定すると8μmであり、薄膜の平均膜厚は0.03μmであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

#### 【0155】

また、薄膜被覆トナー2-1について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0156】

(実施例2-2) 薄膜被覆トナー2-2

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、重合トナー1次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

## 【0157】

得られた重合トナー1次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 mPa・sのポリアクリル酸をpHが3.6で濃度が5質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体1.5質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し1時間樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

## 【0158】

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

## 【0159】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

## 【0160】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

## 【0161】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはない、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー2-2を得た。

## 【0162】

得られた薄膜被覆トナー2-2の体積平均粒子径を測定すると8 μmであり、薄膜の平均膜厚は0.03 μmであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

## 【0163】

また、薄膜被覆トナー2-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

## 【0164】

(実施例 3-1) 薄膜被覆トナー 3-1

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加熱して 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

## 【0165】

得られた重合トナー 1 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を濃度が 5 質量%となるよう添加し、尿素 5 質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液により pH を 3.2 とした。これに、ホルマリン 12.5 質量部を室温で混合し、20 分で 60℃に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

## 【0166】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

## 【0167】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

## 【0168】

その後、薄膜被覆トナーを 40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 3-1 を得た。

## 【0169】

得られた薄膜被覆トナー 3-1 の体積平均粒子径を測定すると 8 μm であり、薄膜の平均膜厚は 0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから

確認できた。

#### 【0170】

また、薄膜被覆トナー 3-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0171】

(実施例 3-2) 薄膜被覆トナー 3-2

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加熱して 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

#### 【0172】

得られた重合トナー 1 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を濃度が 5 質量%となるよう添加し、尿素 5 質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液により pH を 3.2 とした。これに、ホルマリン 12.5 質量部を室温で混合し、20 分で 60℃に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

#### 【0173】

更に、引続き、混合物を 70℃まで昇温し、攪拌しながら 2 時間保温した。

#### 【0174】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0175】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

## 【0176】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはない、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー3-2を得た。

## 【0177】

得られた薄膜被覆トナー3-2の体積平均粒子径を測定すると8 $\mu$ mであり、薄膜の平均膜厚は0.03 $\mu$ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

## 【0178】

また、薄膜被覆トナー3-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

## 【0179】

## (実施例4-1) 薄膜被覆トナー4-1

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7 $\mu$ mの重合トナー1次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

## 【0180】

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びベンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加して、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

## 【0181】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 mPa・sのポリアクリル酸をpHが4.5で濃度が5質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名: ミル

ベン607) 8. 2質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し3時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

#### 【0182】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0183】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0184】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-1を得た。

#### 【0185】

得られた薄膜被覆トナー4-1の体積平均粒子径を測定すると8μmであり、薄膜の平均膜厚は0.03μmであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

#### 【0186】

また、薄膜被覆トナー4-1について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0187】

(実施例4-2) 薄膜被覆トナー4-2

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0

7  $\mu$ m の重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

#### 【0188】

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 mL に、ブチルアルコール 15 mL 及びペンチルアルコール 3 mL の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 mL を攪拌しながら添加した。その後、分散液を 80℃ に加熱し、重合トナー 2 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

#### 【0189】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量% 水溶液の 25℃ における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 4.5 で濃度が 5 質量% となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物 (昭和高分子社製、商品名: ミルベン 607) 8.2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃ に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

#### 【0190】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0191】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0192】

その後、薄膜被覆トナーを 40℃ で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 4-2 を得た。

#### 【0193】

得られた薄膜被覆トナー 4-2 の体積平均粒子径を測定すると 8  $\mu$ m であり、薄膜の平均膜厚は 0.03  $\mu$ m であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから

確認できた。

#### 【0194】

また、薄膜被覆トナー4-2について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0195】

(実施例4-3) 薄膜被覆トナー4-3

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加熱して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7  $\mu\text{m}$ の重合トナー1次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

#### 【0196】

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加して、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

#### 【0197】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8, 000 mPa·sのポリアクリル酸をpHが4.5で濃度が5質量%となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物(昭和高分子社製、商品名: ミルベン607) 8.2質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を20分で55℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

#### 【0198】

更に、引き続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

#### 【0199】

そして、混合物を室温まで冷却し、4, 000 rpmで10分の遠心により薄

膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0200】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0201】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー4-3を得た。

#### 【0202】

得られた薄膜被覆トナー4-3の体積平均粒子径を測定すると8 $\mu$ mであり、薄膜の平均膜厚は0.03 $\mu$ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

#### 【0203】

また、薄膜被覆トナー4-3について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0204】

(実施例4-4) 薄膜被覆トナー4-4

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7 $\mu$ mの重合トナー1次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

#### 【0205】

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加した。その後、分散液を80℃に加熱し

、重合トナー 2 次粒子（ガラス転移温度：45℃）を調製した。

#### 【0206】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量% 水溶液の 25℃ における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 4.5 で濃度が 5 質量% となるよう添加した。更にヘキサメチロールメラミン初期重合物（昭和高分子社製、商品名：ミルベン 607）8.2 質量を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃ に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面をメラミン樹脂で被覆した。

#### 【0207】

更に、引続き、混合物を 70℃ まで昇温し、攪拌しながら 2 時間保温した。

#### 【0208】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0209】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0210】

その後、薄膜被覆トナーを 40℃ で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 4-4 を得た。

#### 【0211】

得られた薄膜被覆トナー 4-4 の体積平均粒子径を測定すると 8 μm であり、薄膜の平均膜厚は 0.03 μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

#### 【0212】

また、薄膜被覆トナー 4-4 について画像形成性を試験したが、トナーは十分

な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0213】

(実施例 4-5~4-8) 薄膜被覆トナー 4-5~4-8

重合トナー 2 次粒子を調製する際にアルコール類の代わりに塩化カリウム 5 質量部を添加する以外は、薄膜被覆トナー 4-1~4-4 の場合と同様にして、薄膜被覆トナー 4-5~4-8 を、それぞれ作製した。得られたトナーについて画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0214】

(濃縮型尿素系樹脂前駆体の調製)

先ず、尿素 1 モル部とホルムアルデヒド 2 モル部とをアンモニア存在下 75℃で縮合し、粘稠なシロップ状物を得た。これを真空蒸発させ樹脂成分を 60 質量%に調整し、濃縮型尿素系樹脂前駆体を得た。

#### 【0215】

(実施例 5-1) 薄膜被覆トナー 5-1

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加温して 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0.7 μm の重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

#### 【0216】

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 mL に、ブチルアルコール 15 mL 及びペンチルアルコール 3 mL の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 mL を攪拌しながら添加して、重合トナー 2 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

#### 【0217】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、2.5 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000

mPa・s のポリアクリル酸を pH が 3.6 で濃度が 5 質量% となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体 1.5 質量部（乾燥）を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃ に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

#### 【0218】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0219】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0220】

その後、薄膜被覆トナーを 40℃ で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 5-1 を得た。

#### 【0221】

得られた薄膜被覆トナー 5-1 の体積平均粒子径を測定すると 8μm であり、薄膜の平均膜厚は 0.03μm であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

#### 【0222】

また、薄膜被覆トナー 5-1 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃ での定着が可能であった。

#### 【0223】

（実施例 5-2）薄膜被覆トナー 5-2

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃ に加温して 2,2'-アゾビス（2,4

ージメチルバレロニトリル) 2. 3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径  $0.7 \mu\text{m}$  の重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度:  $45^\circ\text{C}$ ) を調製した。

#### 【0224】

この重合トナー 1 次粒子の分散液  $100 \text{ mL}$  に、ブチルアルコール  $15 \text{ mL}$  及びペンチルアルコール  $3 \text{ mL}$  の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール  $30 \text{ mL}$  を攪拌しながら添加した。その後、分散液を  $80^\circ\text{C}$  に加熱し、重合トナー 2 次粒子 (ガラス転移温度:  $45^\circ\text{C}$ ) を調製した。

#### 【0225】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液  $300$  質量部に、 $25$  質量% 水溶液の  $25^\circ\text{C}$  における溶液粘度が  $8,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  のポリアクリル酸を  $\text{pH}$  が  $3.6$  で濃度が  $5$  質量% となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体  $1.5$  質量部 (乾燥) を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を  $20$  分で  $55^\circ\text{C}$  に昇温し  $3$  時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

#### 【0226】

そして、混合物を室温まで冷却し、 $4,000 \text{ rpm}$  で  $10$  分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0227】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を  $4$  回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0228】

その後、薄膜被覆トナーを  $40^\circ\text{C}$  で加熱乾燥したが結着などが発生することなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 5-2 を得た。

#### 【0229】

得られた薄膜被覆トナー 5-2 の体積平均粒子径を測定すると  $8 \mu\text{m}$  であり、薄膜の平均膜厚は  $0.03 \mu\text{m}$  であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから

確認できた。

### 【0230】

また、薄膜被覆トナー 5-2 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

### 【0231】

(実施例 5-3) 薄膜被覆トナー 5-3

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加温して 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0.7 μm の重合トナー 1 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

### 【0232】

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 mL に、ブチルアルコール 15 mL 及びペンチルアルコール 3 mL の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 mL を攪拌しながら添加して、重合トナー 2 次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

### 【0233】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 3.6 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体 1.5 質量部(乾燥)を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

### 【0234】

更に、引続き、混合物を 70℃まで昇温し、攪拌しながら 2 時間保温した。

### 【0235】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性

は良好であった。

#### 【0236】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0237】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー5-3を得た。

#### 【0238】

得られた薄膜被覆トナー5-3の体積平均粒子径を測定すると8μmであり、薄膜の平均膜厚は0.03μmであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

#### 【0239】

また、薄膜被覆トナー5-3について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0240】

(実施例5-4) 薄膜被覆トナー5-4

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7μmの重合トナー1次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

#### 【0241】

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加した。その後、分散液を80℃に加熱し、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度:45℃)を調製した。

## 【0242】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を pH が 3.6 で濃度が 5 質量%となるよう添加した。更に、上記の濃縮型尿素系樹脂前駆体 1.5 質量部（乾燥）を室温で混合した。その後、得られた室温の混合物を 20 分で 55℃に昇温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

## 【0243】

更に、引続き、混合物を 70℃まで昇温し、攪拌しながら 2 時間保温した。

## 【0244】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

## 【0245】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

## 【0246】

その後、薄膜被覆トナーを 40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 5-4 を得た。

## 【0247】

得られた薄膜被覆トナー 5-4 の体積平均粒子径を測定すると 8  $\mu$ m であり、薄膜の平均膜厚は 0.03  $\mu$ m であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

## 【0248】

また、薄膜被覆トナー 5-4 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

## 【0249】

(実施例 5-5~5-8) 薄膜被覆トナー 5-5~5-8

重合トナー 2 次粒子を調製する際にアルコール類の代わりに塩化カリウム 5 質量部を添加する以外は、薄膜被覆トナー 5-1~5-4 の場合と同様にして、薄膜被覆トナー 5-5~5-8 を、それぞれ作製した。得られたトナーについて画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

## 【0250】

(実施例 6-1) 薄膜被覆トナー 6-1

スチレン単量体 100 質量部および n-ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、60℃に加温して 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径 0.7 μm の重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

## 【0251】

この重合トナー 1 次粒子の分散液 100 mL に、ブチルアルコール 15 mL 及びペンチルアルコール 3 mL の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール 30 mL を攪拌しながら添加して、重合トナー 2 次粒子 (ガラス転移温度: 45℃) を調製した。

## 【0252】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が 8,000 mPa・s のポリアクリル酸を濃度が 5 質量%となるよう添加し、尿素 5 質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液により pH を 3.2 とした。これに、ホルマリン 12.5 質量部を室温で混合し、20 分で 60℃に昇温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

## 【0253】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性

は良好であった。

#### 【0254】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0255】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー6-1を得た。

#### 【0256】

得られた薄膜被覆トナー6-1の体積平均粒子径を測定すると8 $\mu$ mであり、薄膜の平均膜厚は0.03 $\mu$ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

#### 【0257】

また、薄膜被覆トナー6-1について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

#### 【0258】

(実施例6-2) 薄膜被覆トナー6-2

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7 $\mu$ mの重合トナー1次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

#### 【0259】

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びペンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加した。その後、分散液を80℃に加熱し、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

## 【0260】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、25 質量%水溶液の 25℃における溶液粘度が $8,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を濃度が5 質量%となるよう添加し、尿素 5 質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液により pH を 3.2 とした。これに、ホルマリン 12.5 質量部を室温で混合し、20 分で 60℃に升温し 3 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

## 【0261】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

## 【0262】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

## 【0263】

その後、薄膜被覆トナーを 40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 6-2 を得た。

## 【0264】

得られた薄膜被覆トナー 6-2 の体積平均粒子径を測定すると  $8 \mu\text{m}$  であり、薄膜の平均膜厚は  $0.03 \mu\text{m}$  であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

## 【0265】

また、薄膜被覆トナー 6-2 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

## 【0266】

(実施例 6-3) 薄膜被覆トナー 6-3

スチレン単量体100質量部およびn-ブチルアクリレート単量体20質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し5時間分散させた後、60℃に加温して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3質量部を添加し重合して、体積平均粒子径0.7  $\mu\text{m}$ の重合トナー1次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

#### 【0267】

この重合トナー1次粒子の分散液100mLに、ブチルアルコール15mL及びベンチルアルコール3mLの混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール30mLを攪拌しながら添加して、重合トナー2次粒子(ガラス転移温度: 45℃)を調製した。

#### 【0268】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー2次粒子の分散液300質量部に、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が8,000 mPa・sのポリアクリル酸を濃度が5質量%となるよう添加し、尿素5質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液によりpHを3.2とした。これに、ホルマリン12.5質量部を室温で混合し、20分で60℃に昇温し1時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

#### 【0269】

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

#### 【0270】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

#### 【0271】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

#### 【0272】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することは

なく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 6-3 を得た。

### 【0273】

得られた薄膜被覆トナー 6-3 の体積平均粒子径を測定すると  $8 \mu\text{m}$  であり、薄膜の平均膜厚は  $0.03 \mu\text{m}$  であった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

### 【0274】

また、薄膜被覆トナー 6-3 について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、 $100^\circ\text{C}$  での定着が可能であった。

### 【0275】

(実施例 6-4) 薄膜被覆トナー 6-4

スチレン単量体 100 質量部および  $n$ -ブチルアクリレート単量体 20 質量部にキナクリドン系顔料およびジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し 5 時間分散させた後、 $60^\circ\text{C}$  に加熱して 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルパレロニトリル) 2.3 質量部を添加し重合して、体積平均粒子径  $0.7 \mu\text{m}$  の重合トナー 1 次粒子 (ガラス転移温度:  $45^\circ\text{C}$ ) を調製した。

### 【0276】

この重合トナー 1 次粒子の分散液  $100 \text{ mL}$  に、ブチルアルコール  $15 \text{ mL}$  及びペンチルアルコール  $3 \text{ mL}$  の混合物を攪拌しながら添加し、更にイソプロピルアルコール  $30 \text{ mL}$  を攪拌しながら添加した。その後、分散液を  $80^\circ\text{C}$  に加熱し、重合トナー 2 次粒子 (ガラス転移温度:  $45^\circ\text{C}$ ) を調製した。

### 【0277】

その後、添加されたアルコール類を除去し、得られた重合トナー 2 次粒子の分散液 300 質量部に、2.5 質量% 水溶液の  $25^\circ\text{C}$  における溶液粘度が  $8,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  のポリアクリル酸を濃度が 5 質量% となるよう添加し、尿素 5 質量部を混合して、水酸化ナトリウム水溶液により  $\text{pH}$  を 3.2 とした。これに、ホルマリン 12.5 質量部を室温で混合し、20 分で  $60^\circ\text{C}$  に升温し 1 時間で樹脂化反応を行い、加熱定着方式用トナーの表面を尿素樹脂で被覆した。

## 【0278】

更に、引続き、混合物を70℃まで昇温し、攪拌しながら2時間保温した。

## 【0279】

そして、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

## 【0280】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

## 【0281】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー6-4を得た。

## 【0282】

得られた薄膜被覆トナー6-4の体積平均粒子径を測定すると8 $\mu$ mであり、薄膜の平均膜厚は0.03 $\mu$ mであった。なお、表面被膜が連続していることは、トナーの加熱整形工程において、内包されるトナーが漏洩していないことから確認できた。

## 【0283】

また、薄膜被覆トナー6-4について画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

## 【0284】

(実施例6-5~6-8) 薄膜被覆トナー6-5~6-8

重合トナー2次粒子を調製する際にアルコール類の代わりに塩化カリウム5質量部を添加する以外は、薄膜被覆トナー6-1~6-4の場合と同様にして、薄膜被覆トナー6-5~6-8を、それぞれ作製した。得られたトナーについて画像形成性を試験したが、トナーは十分な搬送性を有しており、十分に低温で定着でき、高品位の画像を形成できた。なお、100℃での定着が可能であった。

【0285】

## 【発明の効果】

重合トナー及び重合凝集トナーの表面を熱硬化性樹脂で被覆することで、重合トナー及び重合凝集トナーの低ブロッキング性および低温定着を両立できる。

【0286】

特に、軟化温度の低い重合トナー及び重合凝集トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いロッキング性を両立できる。

【0287】

この様に、軟化温度およびロッキング性が低い表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】

重合トナー1次粒子の表面を熱硬化性樹脂により薄膜被覆する方法を説明するための模式図である。

【図2】

重合トナー2次粒子の表面を熱硬化性樹脂により薄膜被覆する方法を説明するための模式図である。

## 【符号の説明】

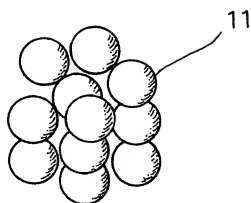
- 10 トナー1次粒子
- 11 トナー1次粒子
- 20 トナー2次粒子
- 30 表面薄膜
- 31 表面薄膜

【書類名】

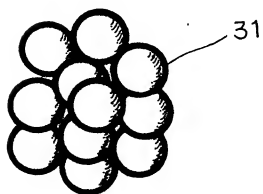
図面

【図 1】

(a)

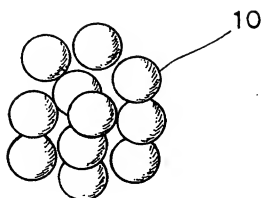


(b)

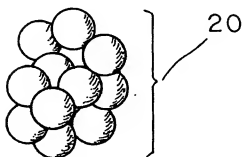


【図2】

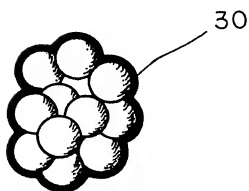
(a)



(b)



(c)



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 重合トナー及び重合凝集トナーの低ブロッキング性および低温定着を両立する。特に、軟化温度の低い重合トナー及び重合凝集トナーの表面を被覆することにより、軟化温度を大きく上昇させることなく、十分な抗ブロッキング性を実現し、低い定着温度および低いロッキング性を両立する。この様に、軟化温度およびロッキング性が低い表面被覆重合トナー及び表面被覆重合凝集トナーを使用することにより、十分に低い定着温度での定着を実現し、定着に要する熱エネルギーを低減し、定着時間を短縮し、定着工程の省エネルギー化および高速化を実現する。

【解決手段】 重合トナー 11 の表面を熱硬化性樹脂 31 で被覆する。

【選択図】 図 1

特願 2003-082784

出願人履歴情報

識別番号

[000110217]

1. 変更年月日 1997年 4月14日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地  
氏 名 トップラン・フォームズ株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月23日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区東新橋一丁目7番3号 トップラン・フォームズビル  
氏 名 トップラン・フォームズ株式会社
3. 変更年月日 2003年 7月22日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区東新橋一丁目7番3号  
氏 名 トップラン・フォームズ株式会社